

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Juni 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/50014 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 67/08,
69/54

Mundenheimer Strasse 170, 67061 Ludwigshafen (DE).
SCHRÖDER, Jürgen [DE/DE]; Niedererdstrasse 20,
67071 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14902

(74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner usw.**; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2001 (17.12.2001)

(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 63 175.4 18. Dezember 2000 (18.12.2000) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **MARTIN, Friedrich-Georg** [DE/DE]; Heuauerweg 36, 69124 Heidelberg (DE). **NESTLER, Gerhard** [DE/DE];

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGHER (METH)ACRYLIC ACID ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HÖHEREN (METH)ACRYLSÄUREESTERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing (meth)acrylic acid esters by transesterification of the (meth)acrylic acid with a higher alkanol in the presence of an acid catalyst, at least one polymerization inhibitor and one organic solvent that forms an azeotropic mixture with water. The reaction mixture is heated to the boiling point of the mixture in a reactor that comprises a distillation unit with a column and a condenser. The content of the reactor is recirculated via an external evaporator and heated to the boiling point, and the azeotropic mixture is distilled off. The organic solvent forms a reflux and at least a part of the solvent reflux is recirculated between the reactor and the evaporator. The inventive method allows for the production of higher (meth)acrylic acid esters in a reactor with a circulation evaporator without using copper salts as the polymerization inhibitors.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch Veresterung der (Meth)acrylsäure mit einem höheren Alkanol in Gegenwart mindestens eines sauren Katalysators, mindestens einer Polymerisationsinhibitoren und eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter Erhitzen in einem Reaktor mit einer Destillationseinheit, die eine Kolonne und einen Kondensator umfasst, zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches, wobei der Inhalt des Reaktors über einen externen Verdampfer im Kreislauf geführt und zum Siedepunkt erhitzt, das Azeotrop abdestilliert wird, wobei das organische Lösungsmittel den Rücklauf bildet und zumindest ein Teil des Lösungsmittelrücklaufs in den Kreislauf zwischen Reaktor und Verdampfer geleitet wird. Das Verfahren erlaubt die Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern in einem Reaktor mit Umlaufverdampfer ohne Verwendung von Kupfersalzen als Polymerisationsinhibitoren.

WO 02/50014 A1

Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern**5 Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Veresterung der (Meth)acrylsäure (Acrylsäure, Methacrylsäure) mit einem Alkanol.

10

(Meth)acrylsäureester sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren, die beispielsweise als Lacke, Dispersionen oder Klebstoffe Anwendung finden. Die Herstellung von (Meth)acrylsäureester durch säurekatalysierte Ver-

15

esterung von (Meth)acrylsäure mit Alkanolen ist allgemein bekannt, siehe beispielsweise Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1, 162-169, VCH 1985. Der Bildung des Esters aus (Meth)acrylsäure und Alkanol liegt bekanntlich eine Gleichge-

wichtsreaktion zugrunde. Um wirtschaftliche Umsätze zu erzielen,

20

wird in der Regel ein Einsatzstoff im Überschuß eingesetzt und/oder das gebildete Veresterungswasser aus dem Gleichgewicht entfernt. Um die Abtrennung des Wassers zu beschleunigen und zu erleichtern, wird in der Regel ein organisches Lösungsmittel zugesetzt, das mit Wasser nicht mischbar ist oder ein Azeotrop mit Wasser bildet. Als Lösungsmittel werden häufig aliphatische, cy-

cloaliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet, wie Pentane, Hexane, Heptane, Cyclohexan oder Toluol, siehe beispielsweise DE 20 50 678 A, DE 29 13 218 A, US 4,053,504 A,

US 2,917,538 A und EP 618 187 A.

30

Ein großes Problem bei der Veresterung von (Meth)acrylsäure stellt die hohe Polymerisationsneigung der (Meth)acrylverbindungen aufgrund ihrer reaktiven Doppelbindungen dar. Dies gilt insbesondere, wenn die (Meth)acrylverbindungen höheren Temperaturen ausgesetzt sind, siehe beispielsweise WO 97/37962. Bei der Herstellung und der destillativen Reinigung sind die (Meth)acrylverbindungen Temperaturen ausgesetzt, die leicht eine unerwünschte Polymerisation auslösen und zur Polymerisatbildung führen können.

Dies hat Verschmutzung der Apparaturen, Verstopfen von Leitungen

40

und Pumpen und die Belegung von Kolonnenböden und Wärmetauscherflächen zur Folge (fouling). Das Reinigen der Anlagen ist ein

aufwendiger, teurer und umweltbelastender Vorgang, siehe DE 10 67 806 A. Außerdem wird dadurch die Ausbeute und die Verfügbarkeit der Anlagen stark reduziert.

5 Zur Stabilisierung werden daher in der Regel Polymerisationsinhibitoren zugesetzt, d.h. Verbindungen, welche in der Lage sind, die radikalische Polymerisation weitgehend zu unterdrücken. Zur Anwendung der (Meth)acrylverbindungen müssen die Polymerisationsinhibitoren jedoch abgetrennt werden. Bei der Herstellung von
10 hochsiedenden (Meth)acrylverbindungen, die destillativ nicht gereinigt werden können, können nur Inhibitoren eingesetzt werden, die auf andere Weise abgetrennt werden können, beispielsweise durch Extraktion, Filtration oder Adsorption, oder die bei der Weiterverarbeitung nicht stören. So beschreibt die DE 28 38 691 A
15 die Verwendung von Cu(I)oxid als Inhibitor, wobei das Cu(I)oxid durch Extraktion entfernt wird. Die WO 90/07487 beschreibt die Verwendung von Hydrochinon unter Zusatz von Aktivkohle zum Veresterungsgemisch. Die Aktivkohle, die nach der Veresterung abfiltriert wird, wird während der Veresterung zugesetzt, um eine
20 durch das Hydrochinon bedingte Verfärbung des Esters zu vermeiden. Aus der DE 29 13 218 A ist die Verwendung von Phosphiten, wie Triethylphosphit, als Polymerisationsinhibitor bekannt.

Die Veresterung von (Meth)acrylsäure erfolgt im Allgemeinen in
25 einem Reaktor, auf den eine Destillationskolonne mit Kondensator aufgesetzt ist, die dazu dient, das Wasser in Form des Azeotropes mit dem Lösungsmittel aus dem Reaktor zu entfernen. Als Reaktor werden häufig Rührreaktoren mit Doppelwandheizung verwendet. Nachteilig ist hierbei, dass die Rührer reparaturanfällig sind
30 und sich leicht Polymerisat auf ihnen ablagert. Außerdem sind der Reaktorgröße Grenzen gesetzt, weil die für den Wärmeübergang zur Verfügung stehende spezifische Wandfläche mit steigender Reaktorgröße abnimmt.

35 Weiter werden für die Herstellung von (Meth)acrylsäureestern häufig Umlaufverdampfer als Reaktoren eingesetzt. Dabei treten zwar die genannten Probleme nicht auf, es ist aber erforderlich, sehr effiziente Polymerisationsinhibitoren, beispielsweise Kupfersalze, bei der Veresterung zuzusetzen. Die Kupfersalze müssen aus
40 den (Meth)acrylsäureestern durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden. Das Waschwasser muß entsorgt werden, d.h. es belastet entweder das Abwasser oder die Kupfersalze müssen aufwendig aus dem Waschwasser entfernt werden, beispielsweise mit Hilfe von Ionenaustauschern, Elektrolysezellen, etc.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern zur Verfügung zu stellen, das in einem Reaktor mit externem Umlaufverdampfer durchgeführt wird und bei dem die Polymerisatbildung unterdrückt wird.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird, wenn bei der Veresterung unter Erhitzen auf Siedetemperatur der Rücklauf zumindest teilweise in den Umlaufverdampfer geleitet wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Veresterung der (Meth)acrylsäure mit einem höheren Alkanol in Gegenwart mindes-
15 stens eines sauren Katalysators, mindestens eines Polymerisationsinhibitors und eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter Erhitzen in einem Reaktor mit einer Destillationseinheit, die eine Kolonne und einen Kondensator umfasst, zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches, wobei der Inhalt
20 des Reaktors über einen externen Verdampfer im Kreislauf geführt und zum Siedepunkt erhitzt, und das Azeotrop abdestilliert wird, wobei das im Azeotrop enthaltene organische Lösungsmittel den Rücklauf bildet und zumindest ein Teil des Lösungsmittelrücklaufs in den Kreislauf zwischen Reaktor und Verdampfer geleitet wird.

25

Bei der erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Betriebsweise von Reaktor und Verdampfer handelt es sich um eine Umlaufverdampfung. Der Verdampfer wird im Folgenden somit als Umlaufverdampfer bezeichnet.

30

Erfindungsgemäß erfolgt die Veresterung in einem oder mehreren in Serie geschalteten Reaktoren mit externem Umlaufverdampfer. Es kann ein Zwangsumlaufverdampfer unter Verwendung einer Pumpe im Kreislauf eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet man jedoch einen
35 Selbstumlaufverdampfer (Naturumlaufverdampfer), bei dem der Kreislaufstrom ohne mechanische Hilfsmittel bewerkstelligt wird. Geeignete Umlaufverdampfer sind dem Fachmann bekannt und beispielweise beschrieben in R. Billet, Verdampfertechnik, HTB-Verlag, Bibliographisches Institut Mannheim, 1965, 53. Beispiele für
40 Umlaufverdampfer sind Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher, etc.

Um die Veresterung durchzuführen, werden die Einsatzstoffe in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit Hilfe des Umlaufverdampfers zum Sieden erhitzt und das bei der Veresterung gebildete Wasser wird als Azeotrop mit dem organischen Lösungsmittel abdestilliert. Dies erfolgt über eine auf den Reaktor aufgesetzte

Destillationseinheit, die eine Destillationskolonne und einen Kondensator umfasst. Man verwendet Destillationskolonnen üblicher Bauart, die trennwirksame Einbauten aufweisen, beispielsweise Glocken-, Sieb- oder Dual-Flow-Böden oder regellose oder gerichtete Packungen. Vorzugsweise verwendet man eine Destillationskolonne mit einer regellosen Packung (Schüttung aus Füllkörpern). Die Füllkörper können üblicher Gestalt sein, wie beispielsweise Raschig-, Intos- oder Pall-Ringe, Barrel- oder Intalox-Sättel, Top-Pak etc., siehe auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B3, 4-71 bis 4-84, VCH 1988.

Die Kondensatoren sind ebenfalls von bekannter Bauart, beispielsweise kann es sich um Röhren- oder Plattenwärmetauscher handeln. Sie werden vorzugsweise mit Wasser oder Sole betrieben.

Das Azeotrop aus dem gebildeten Wasser und dem organischen Lösungsmittel wird über die Destillationskolonne abgetrennt und anschließend im Kondensator kondensiert, wobei das Kondensat in eine Wasserphase und eine organische Phase zerfällt und in einem Trennbehälter aufgefangen wird. Die Wasserphase wird zumindest teilweise ausgeschleust oder kann zur Gewinnung der darin enthaltenen (Meth)acrylsäure der weiteren Verarbeitung zugeführt werden. Die organische Phase stellt den Rücklauf dar und dieser wird zumindest teilweise in den Kreislauf zwischen Reaktor und Umlaufverdampfer geleitet. Vorzugsweise werden mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 25 % und besonders bevorzugt mindestens 40 %, des Rücklaufs in den Kreislauf geleitet. Dabei wird der Rücklauf vorzugsweise in die vom Reaktor zum Umlaufverdampfer führende und den Zulauf zum Umlaufverdampfer bildende Leitung oder alternativ in den Umlaufverdampfer im Bereich des Zulaufs eingespeist. Nach Durchlaufen des Umlaufverdampfers wird das Reaktionsgemisch in den Reaktor zurückgeführt. Ein Teil der organischen Phase kann als Rücklauf in den Kopf der Destillationskolonne geleitet werden (im Allgemeinen etwa 20 bis 60 % der organischen Phase).

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Herstellung von Estern der (Meth)acrylsäure mit höheren Alkanolen geeignet. Vorzugsweise jedoch ist es zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern brauchbar, die ein Molekulargewicht von >200 aufweisen oder einen Siedepunkt bei Normaldruck von ≥ 200 °C, insbesondere > 250 °C aufweisen. Derartige Ester im Allgemeinen können nicht mehr durch Destillation gereinigt werden. Als Alkanole können Monoalkohole und Polyalkohole zur Anwendung kommen. Vorzugsweise werden folgende Alkohole verwendet:

5

- C₈-C₂₀-Monoalkohole, wie 2-Ethylhexyl-, 2-Propylheptyl-, Lauryl- oder Stearylalkohol;
- C₁-C₄-Alkyl-substituierte Cyclopentanole und Cyclohexanole, wie tert.-Butylcyclohexanol;
- C₂-C₁₂-Diole, wie Ethylenglycol, 1,2- und 1,3-Propylenglycol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylenglycol, 1,6-Hexandiol, etc. und deren Mono-C₁-C₄-alkylether;
- Polyethylen- und Polypropylenglycole, wie Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripolypropylenglycol, etc. und deren Mono-C₁-C₄-alkylether;
- Triole und höhere Polyole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, etc. oder die C₁-C₄-Alkylether davon mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe;
- cyclischer Trimethylolpropanformalkohol (5-Ethyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxolan)
- die ethoxylierten und/oder propoxylierten Derivate der genannten Alkohole.

25 Das Äquivalentverhältnis Alkanol:(Meth)acrylsäure liegt im Allgemeinen im Bereich von 1:0,7 bis 2.

Als saurer Veresterungskatalysator wird bevorzugt p-Toluolsulfinsäure eingesetzt. Andere brauchbare Veresterungskatalysatoren sind organische Sulfinsäuren, z.B. Methansulfinsäure, Benzolsulfinsäure oder Dodecylbenzolsulfinsäure, und/oder Schwefelsäure, die bevorzugt ist. Der Veresterungskatalysator kommt im Allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (Meth)acrylsäure und Alkanol, zur Anwendung.

Als Polymerisationsinhibitoren werden übliche Inhibitoren eingesetzt, wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,4-Di-tert.-butyl-6-methylphenol, tert.-40 Butylbrenzcatechin, p-Benzochinon, p-Nitrosophenol, Phenothiazin oder N-Oxylverbindungen, wie 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin oder Gemische davon. Die Inhibitoren werden in der Regel in einer Menge von 200 bis 2000 ppm, bezogen auf (Meth)acrylsäure und Alkanol, verwendet. Sie können gegebenenfalls unter Zugabe von Luft oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen eingesetzt werden.

Geeignete organische Lösungsmittel sind solche, die mit Wasser ein Azeotrop bilden. Vorzugsweise verwendet man aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentane, Hexane, Heptane, Cyclohexan oder Toluol. Das Lösungsmittel kommt im Allgemeinen in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, zur Anwendung.

Die Veresterung wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen im Bereich von 60 bis 10 160°C, vorzugsweise 80 bis 130°C. Die Reaktionszeit liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 20 Stunden, vorzugsweise 2 bis 10 Stunden. Der Druck ist nicht kritisch, man kann Unterdruck, Überdruck oder vorzugsweise Umgebungsdruck verwenden.

15 Zweckmäßigerweise wird nach der Veresterung das Reaktionsgemisch einer Extraktion mit Wasser und/oder einer wässrigen Alkali- oder Erdalkalilösung unterzogen. Anschließend wird das organische Lösungsmittel über eine Destillationskolonne abdestilliert. Der (Meth)acrylsäure-ester verbleibt zusammen mit dem Katalysator und 20 dem Inhibitor als Rückstand und kann der weiteren Aufreinigung zugeführt werden, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1, 168-169, VCH 1985 beschrieben ist. Beispielsweise können der saure Veresterungskatalysator, restliche (Meth)acrylsäure und gegebenenfalls Inhibitor durch 25 Extraktion mit Wasser entfernt werden. Der rohe Ester kann dann zur Entfernung von restlichem Lösungsmittel einem Dampfstrippen unterzogen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es mit einfachen Reaktionsbehältern ohne bewegte Teile durchgeführt werden kann. Außerdem bietet das Verfahren Flexibilität hinsichtlich der Reaktorgröße. Das Verfahren verläuft schonend und mit verringelter Polymerisationsbildung. Die Verwendung von Kupfersalzen als Inhibitoren ist daher nicht erforderlich, sodass diese auch nicht mit 35 Wasser extrahiert werden müssen, um den (Meth)acrylsäureester der weiteren Verwendung zuführen zu können. Außerdem wird der Umsatz verbessert.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist außer zur Herstellung von Methacrylsäureestern auch zur Herstellung von Estern anderer α,β -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Crotonsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Citrakonsäure, mit Alkanolen und insbesondere den obengenannten Alkanolen, brauchbar.

45 Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend unter Bezug auf die Figur 1 erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und den Verfahrensablauf. Als Reaktor 1 wird ein Behälter ohne bewegte Teile eingesetzt. In den Reaktor 1 werden über die Leitungen 2 bis 6 die Einsatzstoffe (Meth)acrylsäure, 5 Alkanol, Katalysator, organisches Lösungsmittel und Polymerisationsinhibitor gegeben. Das Reaktionsgemisch 17 wird über Leitung 15 über den Umlaufverdampfer 7, der in Form eines Rohrbündelverdampfers ausgebildet ist, im Kreislauf geführt und beheizt. Das zur Anwendung kommende Lösungsmittel bzw. das Azeotrop aus dem 10 bei der Veresterung gebildeten Wasser und dem Lösungsmittel wird über die Destillationskolonne 8 abgetrennt. Die Brüden werden im Kondensator 9 kondensiert und im Trennbehälter 10 aufgefangen. Im Trennbehälter 10 zerfällt das Kondensat in eine untere wässrige 15 Schicht 11 und eine obere organische Schicht 12, die im Wesentlichen aus dem verwendeten organischen Lösungsmittel besteht. Die wässrige Schicht 11 wird zumindest teilweise aus dem Verfahren ausgetragen und kann zur Gewinnung der in der wässrigen Schicht enthaltenen (Meth)acrylsäure einer weiteren Aufarbeitung zugeführt werden.

20 Die obere organische Schicht wird über Leitung 13 in die Leitung 15 zwischen Reaktor und Umlaufverdampfer 7 eingespeist. Gewünschtenfalls wird frisches Lösungsmittel über Leitung 18 zugeführt. Gegebenenfalls wird ein Teil der oberen organischen Schicht 12 25 über Leitung 14 als Rücklauf auf die Destillationskolonne 8 gegeben. Nach beendetem Veresterung wird das erhaltene Reaktionsprodukt über Leitung 16 dem Reaktor 1 entnommen und der weiteren Aufarbeitung zugeführt.

30 Beispiel 1

In einem 10 l-Reaktor mit externem Naturumlaufverdampfer, Destillationskolonne, Kondensator und Trennbehälter (Phasenscheider) wurden 172 g (Meth)acrylsäure, 9,2 g Methoxyphenol, 0,3 g 35 Phenothiazin, 23,8 g 50%ige Phosphinsäure, 497 g 65%ige p-Toluolsulfonsäure und 1030 g Cyclohexan vorgelegt. Der Naturumlaufverdampfer war ein mit Wärmeträgeröl beheizter Rohrbündelwärmetascher. Dieser bestand aus drei Rohren, jedes Rohr hatte eine Länge von 700 mm und einen Durchmesser von 9 mm. Die Vorlauftemperatur des Wärmeträgeröls betrug 150°C, der Ölumlauf wurde manuell geregelt. Zusätzlich wurde Luft in den Naturumlaufverdampfer geleitet, die Luftmenge betrug 4 l/h. Die Destillationskolonne hatte einen Durchmesser von 50 mm, eine Länge von 700 mm und war mit 8 mm Glasringen gefüllt. Nachdem das mit den Einsatzstoffen 40 vorgelegte Wasser verdampft war, wurde eine Mischung aus 344 g (Meth)acrylsäure und 6000 g Methylpolyethylenglycol (mittleres Molgewicht 4000 g/mol) nachdosiert. Der Cyclohexanrücklauf wurde

von unten in den Naturumlaufverdampfer dosiert und über die Reaktorinnentemperatur geregelt. Der Mindestrücklauf betrug 1600 g/h. Die Reaktionstemperatur wurde innerhalb von 80 Minuten auf 120°C angehoben. Nach einer Veresterungsdauer von 330 Minuten wurde der 5 Versuch beendet. Insgesamt wurden 207 g wässrige Phase ausgekreist und 6890 g Rohester erhalten. Die ausgekreiste wässrige Phase enthielt 2,6% (Meth)acrylsäure. Der Rohester enthielt 5,4% (Meth)acrylsäure.

10 Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wurde wiederholt. Die Luftdosierung in den Naturumlaufverdampfer wurde auf 30 l/h erhöht. Der Cyclohexanrücklauf wurde über den Kopf der Destillationskolonne in den Reaktor do- 15 siert.

Der Reaktorinhalt war nach einer Veresterungszeit von 80 Minuten polymerisiert.

20 Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 zeigen, dass das erfindungsgemäße Verfahren bei der Fahrweise ohne Kupfersalze die Polymerisation verhindert.

Beispiel 2

25

Es wurde die gleiche Vorrichtung wie in Beispiel 1 verwendet. Dabei wurden 2920 g Dipropylenglycol, 3,2 g Methoxyphenol, 6,4 g 50%ige Phosphinsäure, 311 g 65%ige p-Toluolsulfonsäure und 1730 g Cyclohexan vorgelegt. Der Naturumlaufverdampfer war ein mit Wärmetauscher bestand aus drei Rohren, jedes Rohr hatte eine Länge von 700 mm und einen Durchmesser von 9 mm. Die Vorlauftemperatur des Wärmeträgeröls betrug 150°C, der Ölumlauf wurde manuell geregelt. Zusätzlich wurde Luft in den Naturumlaufverdampfer geleitet, die Luftmenge betrug 2 l/h. Die Destillationskolonne hatte einen Durchmesser von 50 mm, eine Länge von 700 mm und war mit 8 mm Glasringen gefüllt. Nachdem die vorgelegte Mischung im Verdampfer umlief, wurden 3240 g Acrylsäure nachdosiert. Der Cyclohexanrücklauf wurde geteilt, 800 g/h wurden von unten in den Naturumlaufverdampfer dosiert, die Restmenge wurde als Rücklauf auf die Destillationskolonne gepumpt und über die Reaktorinnentemperatur geregelt. Der Mindestrücklauf der Destillationskolonne betrug 1600g/h. Die Reaktionstemperatur wurde innerhalb von 120 Minuten auf 95°C angehoben. Nach einer Veresterungsdauer von 510 Minuten wurde der Versuch beendet. Insgesamt wurden 933 g wässrige Phase ausgekreist und 7000 g Rohester erhalten. Die ausgekreiste wässrige Phase enthielt 8,9% Acrylsäure. Der Rohester enthielt

9

6,2% Acrylsäure. Die ausgekreiste Wassermenge entsprach 94% der Theorie.

Vergleichsbeispiel 2

5

Das Beispiel 2 wurde wiederholt. Zusätzlich wurden 11,6 g 18%ige Kupfersulfatlösung vorgelegt. Es wurde kein Cyclohexan in den Naturumlaufverdampfer dosiert.

10 Nach einer Veresterungsdauer von 510 Minuten wurde der Versuch beendet. Insgesamt wurden 822 g wässrige Phase ausgekreist und 6990 g Rohester erhalten. Die ausgekreiste wässrige Phase enthielt 7,4% Acrylsäure. Der Rohester enthielt 7,9% Acrylsäure. Die ausgekreiste Wassermenge entsprach 82% der Theorie.

15

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 zeigen, dass das erfindungsgemäße Verfahren den Umsatz verbessert.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Veresterung der (Meth)acrylsäure mit einem höheren Alkanol in Gegenwart mindestens eines sauren Katalysators, mindestens eines Polymerisationsinhibitors und eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter Erhitzen in einem Reaktor mit einer Destillationseinheit, die eine Kolonne und einen Kondensator umfasst, zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches, wobei der Inhalt des Reaktors über einen externen Verdampfer im Kreislauf geführt und zum Siedepunkt erhitzt und das Azeotrop abdestilliert wird, wobei das im Azeotrop enthaltene organische Lösungsmittel den Rücklauf bildet und zumindest ein Teil des Rücklaufs in den Kreislauf zwischen Reaktor und Verdampfer geleitet wird.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Lösungsmittellrücklauf vollständig in den Umlaufverdampfer geleitet wird.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Lösungsmittellrücklauf in den Zulauf zum Umlaufverdampfer oder direkt im Bereich des Zulaufs in den Umlaufverdampfer geleitet wird.

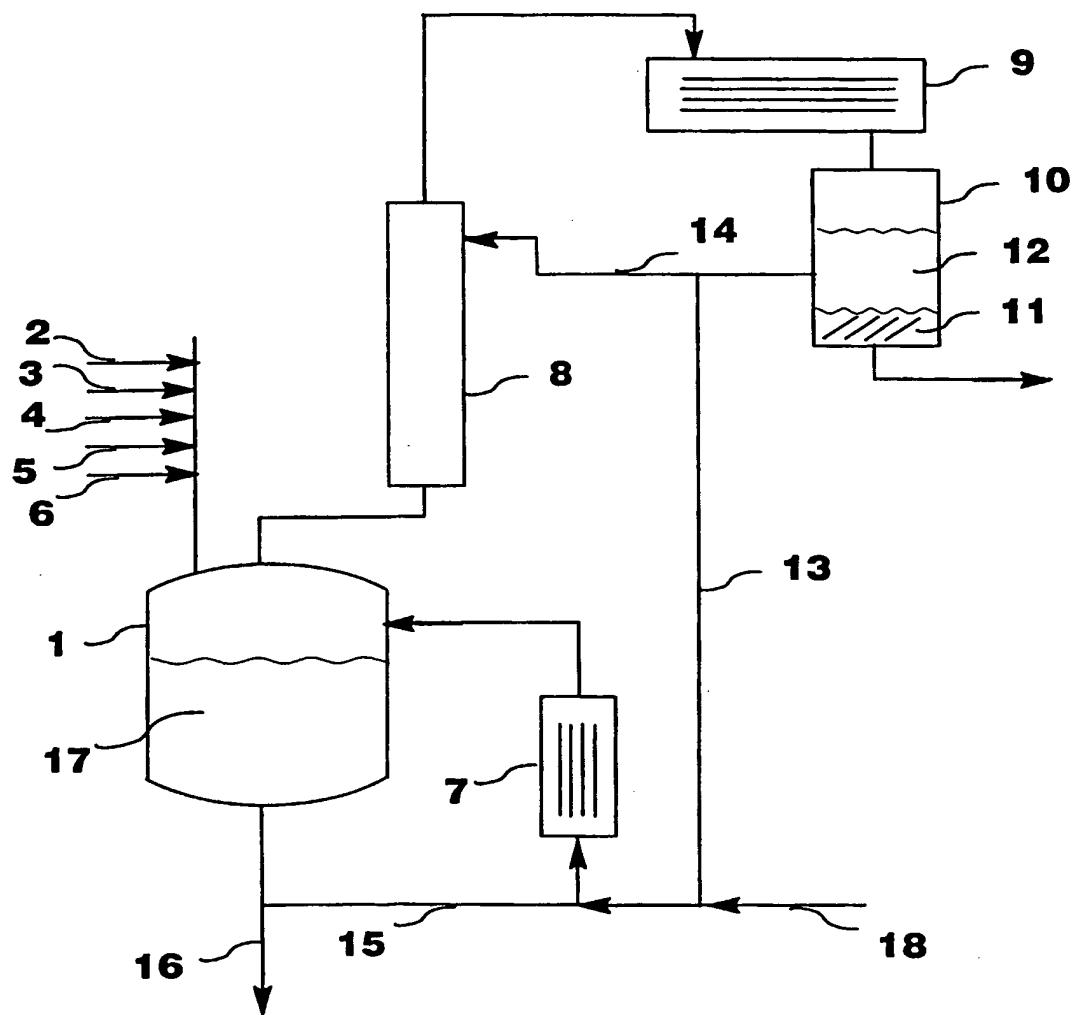
20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man einen Selbstumlaufverdampfer verwendet.

25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man ein Alkanol verwendet, das einen (Meth)acrylsäureester mit einem Molekulargewicht von >200 ergibt.

30 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man ein Alkanol verwendet, das ausgewählt ist unter Laurylalkohol, Stearylalkohol, tert.-Butylcyclohexanol, Ethyldiglycol, cyclischem Trimethylolpropanformalkohol, 1,6-Hexandiol, einem Polyethylen- oder Polypropylenglycol oder einem C₁-C₄-Monoalkylether davon, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und den ethoxylierten und/oder propoxylierten Verbindungen davon.

35 40

1/1

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/14902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C67/08 C07C69/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 29 13 218 A (BAYER AG) 23 October 1980 (1980-10-23) cited in the application examples 1-10 ----	1
A	WO 90 07487 A (HENKEL KGAA) 12 July 1990 (1990-07-12) cited in the application the whole document ----	1
A	DE 14 93 004 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V.) 2 January 1969 (1969-01-02) example 1 ----	1
A	DE 196 04 253 A (BASF AG) 7 August 1997 (1997-08-07) column 8, line 11 - line 17; figure 1 ----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2002

Date of mailing of the international search report

06/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/14902

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 2913218	A	23-10-1980	DE	2913218 A1	23-10-1980
WO 9007487	A	12-07-1990	DE	3843938 A1	28-06-1990
			AU	623493 B2	14-05-1992
			AU	4972290 A	29-08-1991
			CA	2006434 A1	24-06-1990
			DE	58907144 D1	07-04-1994
			WO	9007487 A1	12-07-1990
			EP	0376091 A1	04-07-1990
			EP	0449912 A1	09-10-1991
			JP	4502468 T	07-05-1992
			US	5198574 A	30-03-1993
DE 1493004	A	02-01-1969	NL	144262 B	16-12-1974
			BE	654911 A	27-04-1965
			CH	459984 A	31-07-1968
			DE	1493004 A1	02-01-1969
			FR	1417400 A	12-11-1965
			GB	1011390 A	24-11-1965
			NL	299869 A	
DE 19604253	A	07-08-1997	DE	19604253 A1	07-08-1997
			CA	2196913 A1	07-08-1997
			CZ	9700309 A3	15-10-1997
			DE	59704095 D1	30-08-2001
			EP	0795536 A1	17-09-1997
			JP	9208519 A	12-08-1997
			US	6072076 A	06-06-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14902

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C67/08 C07C69/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 29 13 218 A (BAYER AG) 23. Oktober 1980 (1980-10-23) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-10 ---	1
A	WO 90 07487 A (HENKEL KGAA) 12. Juli 1990 (1990-07-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1
A	DE 14 93 004 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V.) 2. Januar 1969 (1969-01-02) Beispiel 1 ---	1
A	DE 196 04 253 A (BASF AG) 7. August 1997 (1997-08-07) Spalte 8, Zeile 11 - Zeile 17; Abbildung 1 ---	1

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. April 2002	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 06/05/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kardinal, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14902

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2913218	A	23-10-1980	DE	2913218 A1		23-10-1980
WO 9007487	A	12-07-1990	DE	3843938 A1	28-06-1990	
			AU	623493 B2	14-05-1992	
			AU	4972290 A	29-08-1991	
			CA	2006434 A1	24-06-1990	
			DE	58907144 D1	07-04-1994	
			WO	9007487 A1	12-07-1990	
			EP	0376091 A1	04-07-1990	
			EP	0449912 A1	09-10-1991	
			JP	4502468 T	07-05-1992	
			US	5198574 A	30-03-1993	
DE 1493004	A	02-01-1969	NL	144262 B	16-12-1974	
			BE	654911 A	27-04-1965	
			CH	459984 A	31-07-1968	
			DE	1493004 A1	02-01-1969	
			FR	1417400 A	12-11-1965	
			GB	1011390 A	24-11-1965	
			NL	299869 A		
DE 19604253	A	07-08-1997	DE	19604253 A1	07-08-1997	
			CA	2196913 A1	07-08-1997	
			CZ	9700309 A3	15-10-1997	
			DE	59704095 D1	30-08-2001	
			EP	0795536 A1	17-09-1997	
			JP	9208519 A	12-08-1997	
			US	6072076 A	06-06-2000	